

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08F 2/20, 18/08, 8/12, 6/24		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/16794 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 8. April 1999 (08.04.99)
 (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/06102 (22) Internationales Anmelde datum: 24. September 1998 (24.09.98)		 (81) Bestimmungsstaaten: BR, CZ, HU, JP, KR, PL, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
 (30) Prioritätsdaten: 197 42 679.4 26. September 1997 (26.09.97) DE		 Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i> (3)	
 (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): WACKER-CHEMIE GMBH [DE/DE]; Hanns-Seidel-Platz 4, D-81737 München (DE).			
 (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MAYER, Theo [DE/DE]; Spannloh 7, D-84533 Haiming (DE). WEITZEL, Hans-Peter [DE/DE]; Sonnenstrasse 8, D-84571 Reischach (DE). HAERZSCHEL, Reinhard [DE/DE]; Carl-Bosch-Strasse 7, D-84489 Burghausen (DE). BASTELBERGER, Thomas [DE/DE]; Gartenweg 14, D-84547 Emmerting (DE).			
 (74) Anwälte: SCHUDERER, Michael usw.; Wacker-Chemie GmbH, Zentralbereich PML, Hanns-Seidel-Platz 4, D-81737 München (DE).			

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING POLYMERS STABILISED WITH PROTECTIVE COLLOIDS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON SCHUTZKOLLOID-STABILISIERTEN POLYMEREN

(57) Abstract

The invention relates to a method for producing protective-colloid-stabilised polymers in the form of their aqueous polymer dispersions or in the form of powders which can be re-dispersed in water. According to the invention, one or several ethylenically polyunsaturated monomers are emulsion-polymerised in the presence of protective colloid and the resulting polymer dispersions are optionally dried. The invention is characterised in that one or several monomers from the group made up of vinyl aromatics, 1,3 dienes, acrylic acid esters and methacrylic acid esters of alcohols with 1 to 15 C-atoms are polymerised in the presence of a combination of protective colloids consisting of one or several protective colloids from the group of hydrophobically modified, partly saponified polyvinyl esters which produce a surface tension of ≤40 mN/m as a 2 % aqueous solution, and one or several protective colloids which produce a surface tension of >40 mN/m as a 2 % aqueous solution.

(57) Zusammenfassung

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Schutzkolloid-stabilisierten Polymeren in Form deren wässrige Polymerdispersionen oder in Wasser redispergierbaren Pulver durch Emulsionspolymerisation von einem oder mehreren ethylenisch ungesättigten Monomeren in Gegenwart von Schutzkolloid und gegebenenfalls Trocknung der damit erhaltenen Polymerdispersionen, dadurch gekennzeichnet, daß ein oder mehrere Monomere aus der Gruppe umfassend Vinylaromaten, 1,3-Diene, Acrylsäureester und Methacrylsäureester von Alkoholen mit 1 bis 15 C-Atomen in Gegenwart einer Schutzkolloid-Kombination polymerisiert werden, aus einem oder mehreren Schutzkolloiden aus der Gruppe der hydrophob modifizierten, teilverseiften Polyvinylester, welche als 2 %-ige wässrige Lösung eine Oberflächenspannung von ≤40 mN/m erzeugen, und aus einem oder mehreren Schutzkolloiden, welche als 2 %-ige wässrige Lösung eine Oberflächenspannung von >40 mN/m erzeugen.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Verfahren zur Herstellung von Schutzkolloid-stabilisierten Polymeren

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 5 Schutzkolloid-stabilisierten Polymeren in Form deren wässrigen Polymerdispersionen oder in Wasser redispersierbaren Pulvern.

In Wasser redispersierbare Polymerpulver, welche durch Trocknung der entsprechenden Polymerdispersionen zugänglich sind, 10 sind bekannt und werden seit vielen Jahren insbesondere im Bausektor mit Erfolg eingesetzt. Sie verbessern das Eigenschaftsbild von hydraulisch abbindenden Systemen wie Zementmörteln, beispielsweise deren Abriebbeständigkeit, Biegezugfestigkeit und Haftung. Üblicherweise, und solche Produkte 15 sind am Markt vertreten, werden solche Produkte auf Basis Polyvinylacetat, Vinylacetat-Ethylen-Copolymere, Vinylacetat-Vinylester-Copolymere und Vinylchlorid-Ethylen-Copolymere hergestellt.

20 Die Anforderungen, die an ein technisch brauchbares Dispersionspulver gestellt werden, sind sehr hoch: Es muß rieselfähig sein, es darf beim Lagern nicht zusammenblocken, das heißt, es darf seine Rieselfähigkeit nicht mit der Zeit verlieren. Verblockt das Pulver, kann es praktisch nicht mehr gehandhabt 25 werden. Große Klumpen können nicht mehr in die pulvelförmige Rezeptur eingemischt werden. Um seine volle Wirksamkeit zu entfalten, muß das Pulver in Wasser wieder sehr gut redispersierbar sein, so daß die Ausgangsteilchen der Dispersion erhalten werden.

30 Redispersionspulver konkurrieren mit Dispersionen in den einzelnen Einsatzgebieten und die Bindekraft dieser Bindemittel hängt z. B. bei Farben bekanntermaßen von der Teilchengröße ab. Beim Einsatz in Kombination mit hydraulischen Bindemitteln 35 wie Zement zur Verbesserung der Mörteleigenschaften, ein Haupteinsatzgebiet von Redispersionspulvern, müssen die Rezepte über eine gewisse Zeit stabil bleiben und dürfen ihre Verarbeitungskonsistenz nicht wesentlich verändern

(Zementstabilität); denn es ist einem Anwender nicht zuzumuten, daß er innerhalb einer kurzen Zeitspanne eine neue Mischung anrühren muß. Ein solches Produkt würde nicht akzeptiert. In der Beton- und Mörtelindustrie spielen die mechanischen Eigenschaften, wie die Druckfestigkeit, die Porosität und damit der Luftporengehalt eine wesentliche Rolle. Sind zu viele Luftporen vorhanden, so sinkt die Druckfestigkeit stark ab, sind zu wenig oder keine Luftporen im Mörtel oder Beton vorhanden, ist der Baustoff nicht genügend frost-taustabil.

5 Die mit dem Dispersionspulver vergüteten hydraulisch abbindenden Systeme sollen zudem noch bessere Haftung gegenüber den unvergüteten Systemen erbringen.

10

Neben den genannten Dispersionspulver auf der Basis von Polyvinylacetat, Vinylacetat-Ethylen-Copolymeren, Vinylacetat-Vinylester-Copolymeren und Vinylchlorid-Ethylen-Copolymeren sind auch solche auf der Basis von Styrol/Butadien-, Styrol/Acrylat- und (Meth)acrylat-Polymerisaten bekannt, welche aber bezüglich deren Herstellungsverfahren und bezüglich der 20 anwendungstechnischen Eigenschaften nicht voll befriedigen können.

Die WO-A 96/17891 betrifft die Herstellung von in Wasser redispergierbaren Polymerpulvern auf der Basis von Vinylacetat-, Styrol/Butadien- und Styrol/Acrylat-Copolymeren, wobei die 25 Herstellung der Polymerisate nach dem Emulsionspolymerisationsverfahren in Gegenwart üblicher Emulgatoren erfolgt, und vor der Trocknung der Polymerdispersion ein Gemisch aus Saccharid, anionischem Alkylaryl-Emulgator und Polyvinylpyrrolidon zugegeben wird. Aus der WO-A 96/20963 ist ein Verfahren 30 zur Herstellung von in Wasser redispergierbaren Polymerpulvern auf der Basis von Styrol/Butadien-, Styrol/Acrylat- und (Meth)acrylat-Polymerisaten bekannt, wobei die Polymerisate in einer Zweistufen-Polymerisation in Gegenwart von Emulgator unter Erhalt von Kern-Schale-Polymerisaten hergestellt werden 35 und durch Sprühtröcknung getrocknet werden. Die WO-A 96/41825 betrifft ebenfalls Dispersionspulver auf der Basis von Kern-Schale-Polymerisaten, wobei die Schale Saccharid-funktionelle

Comonomere und vernetzbare Comonomere, zur kovalenten Anbindung der Schale an den Kern, aufweist. Neben der relativ aufwendigen Verfahrensweise zur Herstellung der Redispersionspulver können aufgrund der relativ geringen Teilchengrößen auch 5 die anwendungstechnischen Eigenschaften, speziell die Verarbeitbarkeit (Zementstabilität), nicht zufriedenstellen.

In der EP-A 62106.(US-A 4397968) wird empfohlen, zur Herstellung von wässrigen Dispersionen von Polyvinylalkohol-stabilisierten (Meth)acrylat- oder Styrol-Copolymerisaten zur Verbesserung der Wasserfestigkeit der Polymerisate die Hauptmenge 10 der Monomeren während der Polymerisation zuzudosieren. Die Trocknung der Dispersionen zu Pulvern wird erwähnt. Ein Nachteil der damit erhältlichen Redispersionspulver besteht darin, daß sie aufgrund ihrer schlechten Zementstabilität nicht in 15 zementhaltigen Massen eingesetzt werden können, die Verarbeitungszeit ist zu kurz, schon nach kurzer Zeit verändern die Massen ihre Konsistenz, sie werden zunehmend dicker und sind nicht mehr verarbeitbar.

20

Aus der EP-A 538571 ist bekannt, bei der Herstellung von mit teilverseiftem Polyvinylalkohol stabilisierten Polymerdispersionen zur Einstellung der Viskosität und Hydrophilie spezielle Initiatorsysteme einzusetzen. Die DE-A 1260145 empfiehlt 25 zur Herstellung von feinteiligen Polymerdispersionen modifizierte Polyvinylalkohole einzusetzen. Nachteilig ist, daß mit dieser Verfahrensweise nur Dispersionen erhalten werden, die stark zum Schäumen neigen, was sich nachteilig auf die Verarbeitbarkeit und die anwendungstechnischen Eigenschaften 30 auswirkt.

In der WO-A 97/15603 wird beschrieben, daß bei der Emulsionspolymerisation von hydrophoben Monomeren wie Styrol oder Butadien bei der Stabilisierung mittels Schutzkolloiden keine 35 stabilen Polymerdispersionen erhalten werden. Zum Erhalt von stabilen, schutzkolloidstabilisierten Polymerdispersionen auf dieser Monomerbasis wird empfohlen, in Gegenwart von mercaptofunktionalisierten, copolymerisierbaren Silanen zu

polymerisieren. Nachteilig ist, daß man mit dieser Verfahrensweise zwangsläufig auf die Herstellung silanhaltiger Copolymeren beschränkt ist.

5 In der DE-A 4212768 wird die Herstellung von wässrigen Polymerdispersionen auf der Basis von Styrol-, Butadien- und (Meth)acrylat-Polymerisaten beschrieben und die Trocknung der Dispersionen zu Dispersionspulvern erwähnt. Die Polymerisation erfolgt in Gegenwart eines Makromonomers aus einem mit Maleinsäure oder Fumarsäure veresterten Polyalkylenglykol.

10 Die DE-C 3590744 (GB-A 2181143) beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Schutzkolloid-stabilisierten Polymeren, bei dem Vinylmonomere in Gegenwart eines mit Oxyalkylen-Einheiten 15 hydrophobierten Schutzkolloids polymerisiert werden. Nachteilig beim Einsatz von mit Oxyalkylen-Einheiten hydrophobierten Polyvinylalkoholen ist die Weichmacherwirkung von Oxyalkylen-Einheiten, welche zur Verblockung damit hergestellter Pulver und zur Verschlechterung deren Redispersierbarkeit führt. 20 Aufgrund des relativ polaren Charakters der Oxyalkylen-Einheiten ist auch die Wasserfestigkeit deutlich reduziert.

25 Es bestand daher die Aufgabe, ein Verfahren zur Herstellung von schutzkolloidstabilisierten Polymerdispersionen und von schutzkolloidstabilisierten, in Wasser redispersierbaren Polymerpulvern im wesentlichen auf der Basis von Styrol/Butadien-, Styrol/Acrylat- und (Meth)acrylat-Polymerisaten bereitzustellen, welches die Nachteile des geschilderten Stand der Technik 30 überwindet und mit dem stabile Polymerdispersionen und gut redispersierbare und zementstabile Kunststoffpulver erhalten werden.

35 Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Schutzkolloid-stabilisierten Polymeren in Form deren wässrigen Polymerdispersionen oder in Wasser redispersierbaren Pulver durch Emulsionspolymerisation von einem oder mehreren ethylenisch ungesättigten Monomeren in Gegenwart von Schutzkolloid und gegebenenfalls Trocknung der damit erhaltenen

- 5 -

Polymerdispersionen, dadurch gekennzeichnet, daß ein oder mehrere Monomere aus der Gruppe umfassend Vinylaromaten, 1.3-Diene, Acrylsäureester und Methacrylsäureester von Alkoholen mit 1 bis 15 C-Atomen in Gegenwart einer Schutzkolloid-
5 Kombination polymerisiert werden, aus einem oder mehreren Schutzkolloiden aus der Gruppe der hydrophob modifizierten, teilverseiften Polyvinylester, welche als 2%-ige wässrige Lösung eine Oberflächenspannung von ≤ 40 mN/m erzeugen, und aus einem oder mehreren Schutzkolloiden, welche als 2%-ige wässrige Lösung eine Oberflächenspannung von > 40 mN/m erzeugen.
10

Geeignete Vinylaromaten sind Styrol und Methylstyrol, vorzugsweise wird Styrol eingesetzt. Beispiele für 1.3-Diene sind 1.3-Butadien und Isopren, bevorzugt wird 1.3-Butadien. Bevor-
15 zugte Methacrylsäureester oder Acrylsäureester sind Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, Propylacrylat, Propylmethacrylat, n-Butylacrylat, t-Bu-
tylacrylat, n-Butylmethacrylat, t-Butylmethacrylat, 2-Ethyl-
hexylacrylat. Besonders bevorzugt sind Methylacrylat, Methyl-
20 methacrylat, n-Butylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat.

Gegebenenfalls können noch bis zu 30 Gew%, bezogen auf das Ge-
samtgewicht der Monomerphase, weitere mit Vinylaromaten,
1.3-Dienen und (Meth)acrylsäureestern copolymerisierbare Mono-
25 mère wie Ethylen, Vinylchlorid oder Vinylester von unverzweig-
ten oder verzweigten Carbonsäuren copolymerisiert werden.

Gegebenenfalls können noch 0.05 bis 10 Gew%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Monomergemisches, Hilfsmonomere copolymeri-
30 siert werden. Beispiele für Hilfsmonomere sind ethylenisch un-
gesättigte Mono- und Dicarbonsäuren, vorzugsweise Acrylsäure,
Methacrylsäure, Fumarsäure und Maleinsäure; ethylenisch unge-
sättigte Carbonsäureamide und -nitrile, vorzugsweise Acrylamid
und Acrylnitril; Mono- und Diester der Fumarsäure und Malein-
35 säure wie die Diethyl-, und Diisopropylester sowie Maleinsäure-
anhydrid, ethylenisch ungesättigte Sulfonsäuren bzw. deren
Salze, vorzugsweise Vinylsulfonsäure, 2-Acrylamido-2-methyl-

propansulfonsäure. Weitere Beispiele sind vorvernetzende Comonomere wie mehrfach ethylenisch ungesättigte Comonomere, beispielsweise Divinyladipat, Diallylmaleat, Allylmethacrylat oder Triallylcyanurat, oder nachvernetzende Comonomere, beispielsweise Acrylamidoglykolsäure (AGA), Methylacrylamidoglykolsäuremethylester (MAGME), N-Methylolacrylamid (NMA), N-Methylolmethacrylamid, N-Methylolallylcarbamat, Alkylether wie der Isobutoxyether oder Ester des N-Methylolacrylamids, des N-Methylolmethacrylamids und des N-Methylolallylcarbamats. Geeignet sind auch epoxidfunktionelle Comonomere wie Glycidymethacrylat und Glycidylacrylat. Weitere Beispiele sind silyciumfunktionelle Comonomere wie Acryloxypropyltri(alkoxy)- und Methacryloxypropyltri(alkoxy)-Silane, Vinyltrialkoxysilane und Vinylmethyldialkoxysilane, wobei als Alkoxygruppen beispielsweise Ethoxy- und Ethoxypropylenglykolether-Reste enthalten sein können. Genannt seien auch Monomere mit Hydroxy- oder CO-Gruppen, beispielsweise Methacrylsäure- und Acrylsäure-hydroxyalkylester wie Hydroxyethyl-, Hydroxypropyl- oder Hydroxybutylacrylat oder -methacrylat sowie Verbindungen wie Diacetonacrylamid und Acetylacetoxymethacrylat oder -methacrylat.

Die Monomerauswahl bzw. die Auswahl der Gewichtsanteile der Comonomere erfolgt dabei so, daß im allgemeinen eine Glasübergangstemperatur Tg von -50°C bis +100°C, vorzugsweise -20°C bis +40°C resultiert. Die Glasübergangstemperatur Tg der Polymerisate kann in bekannter Weise mittels Differential Scanning Calorimetry (DSC) ermittelt werden. Die Tg kann auch mittels der Fox-Gleichung näherungsweise vorausberechnet werden. Nach 30 Fox T. G., Bull. Am. Physics Soc. 1, 3, page 123 (1956) gilt:
$$1/Tg = x_1/Tg_1 + x_2/Tg_2 + \dots + x_n/Tg_n$$
, wobei x_n für den Massebruch (Gew%/100) des Monomers n steht, und Tg_n die Glasübergangstemperatur in Grad Kelvin des Homopolymers des Monomer n ist. Tg-Werte für Homopolymerisate sind in Polymer Handbook 35 2nd Edition, J. Wiley & Sons, New York (1975) aufgeführt.

Besonders bevorzugt werden Gemische mit 20 bis 80 Gew% Vinylaromat, insbesondere Styrol und 80 bis 20 Gew% 1.3-Dien, insbesondere 1.3-Butadien; Gemische mit 20 bis 80 Gew% Vinylaromat, insbesondere Styrol und 80 bis 20 Gew% Acrylsäureester, insbesondere Butylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat; sowie Gemische mit 20 bis 80 Gew% Methacrylsäureester, insbesondere Methylmethacrylat und 80 bis 20 Gew%, Acrylsäureester, insbesondere Butylacrylat und/oder 2-Ethylhexylacrylat, wobei die Gemische gegebenenfalls die obengenannten Hilfsmonomere in den angegebenen Mengen enthalten können. Am meisten bevorzugt werden die Styrol/1.3-Butadien-Gemische und die Styrol/Acrylsäure-ester-Gemische.

Die Herstellung der Schutzkolloid-stabilisierten Polymere erfolgt nach dem Emulsionspolymerisationsverfahren, wobei die Polymerisationstemperatur im allgemeinen 40°C bis 100°C, vorzugsweise 60°C bis 90°C beträgt. Bei der Copolymerisation von gasförmigen Comonomeren wie Ethylen oder Vinylchlorid kann auch unter Druck, im allgemeinen zwischen 5 bar und 100 bar, gearbeitet werden.

Die Initiierung der Polymerisation erfolgt mit den für die Emulsionspolymerisation gebräuchlichen zumindest teilweise wasserlöslichen, thermischen Initiatoren oder Redox-Initiator-Kombinationen. Geeignete organische Initiatoren, die jeweils sowohl in Wasser als auch in den Monomeren teilweise löslich sind, sind Hydroperoxide wie tert.-Butylhydroperoxid, tert.-Butylperoxopivalat, Cumolhydroperoxid, Isopropylbenzolmonohydroperoxid oder Azoverbindungen wie Azobisisobutyronitril. Geeignete anorganische Initiatoren sind die Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze der Peroxodischwefelsäure. Die genannten Initiatoren werden im allgemeinen in einer Menge von 0.05 bis 3 Gew%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere, eingesetzt.

Als Redox-Initiatoren verwendet man Kombinationen aus den genannten Initiatoren in Kombination mit Reduktionsmitteln. Geeignete Reduktionsmittel sind die Sulfite und Bisulfite der Alkalimetalle und von Ammonium, beispielsweise Natriumsulfit,

die Derivate der Sulfoxylsäure wie Zink- oder Alkaliformaldehydsulfoxylate, beispielsweise Natriumhydroxymethansulfinat, und Ascorbinsäure. Die Reduktionsmittelmenge beträgt vorzugsweise 0.01 bis 5.0 Gew%, bezogen auf das Gesamtgewicht der 5 Monomere.

Zur Steuerung des Molekulargewichts können während der Polymerisation regelnde Substanzen eingesetzt werden. Sie werden üblicherweise in Mengen zwischen 0.01 bis 5.0 Gew%, bezogen auf 10 die zu polymerisierenden Monomeren, eingesetzt und separat oder auch vorgemischt mit Reaktionskomponenten dosiert. Beispiele solcher Substanzen sind n-Dodecylmercaptop, tert.-Dodecylmercaptop, Mercaptopropionsäure, Mercaptopropionsäure-methylester, Isopropanol und Acetaldehyd.

15

Die Stabilisierung des Polymerisationsansatzes erfolgt mittels der genannten Schutzkolloid-Kombination, wobei vorzugsweise ohne Zusatz von Emulgatoren gearbeitet wird. Geeignete Schutzkolloide aus der Gruppe der hydrophob modifizierten, teilverseiften Polyvinylester, welche als 2%-ige wässrige Lösung eine Oberflächenspannung von ≤ 40 mN/m erzeugen, können beispielsweise mittels Hydrophobierung von Polyvinylacetat durch Copolymerisation von Vinylacetat mit hydrophoben Comonomeren erhalten werden. Beispiele hierfür sind Isopropenylacetat, langkettige, vorzugsweise mit 7 bis 15 C-Atomen, verzweigte und unverzweigte Vinylester wie Vinylpivalat, Vinylethylhexanoat, Vinylester von gesättigten alpha-verzweigten Monocarbonsäuren mit 5 oder 9 bis 11 C-Atomen, Dialkylmaleinate und Dialkylfumarate von C₁- bis C₁₂-Alkoholen wie Diisopropylmaleinat und Diisopropylfumarat, Vinylchlorid, Vinylalkylether von Alkoholen mit mindestens 4 C-Atomen wie Vinylbutylether, C₂- bis C₁₀-Olefine wie Ethen und Decen. Die Hydrophobierung kann auch durch Polymerisation von Vinylacetat in Gegenwart von Reglern wie Alkylmercaptanen mit C₂- bis C₁₈-Alkylrest wie Dodecylmercaptan oder tert.-Dodecylmercaptan erfolgen. Eine weitere Möglichkeit zur Hydrophobierung von Polyvinylacetat ist die polymeranaloge Umsetzung, beispielsweise Acetalisierung von 20 25 30 35

- 9 -

Vinylalkoholeinheiten in teilverseiftem Polyvinylacetat mit C₁- bis C₄-Aldehyden wie Butyraldehyd. Der Anteil der hydrophoben Einheiten beträgt vorzugsweise 0.1 bis 10 Gew%, bezogen auf das Gesamtgewicht des teilverseiften Polyvinylacetats. Der 5 Hydrolysegrad beträgt von 70 bis 99.9 Mol%, vorzugsweise 84 bis 92 Mol%, die Höpplerviskosität (DIN 53015, Methode nach Höppler, 4%-ige wässrige Lösung) von 1 bis 30 mPas, vorzugsweise 2 bis 15 mPas.

10 Bevorzugt werden als hydrophob modifizierte, teilverseifte Polyvinylester die teilverseiften Polyvinylacetate mit 84 bis 92 Mol% Vinylalkohol-Einheiten und 0.1 bis 10 Gew% an Einheiten, welche sich von Vinylestern einer alpha-verzweigten Carbonsäure mit 5 oder 9 bis 11 C-Atomen im Säurerest, Isopropenylacetat 15 und Ethen ableiten. Besonders bevorzugt werden die teilverseiften Polyvinylacetate mit Vinylalkohol-Einheiten und Einheiten von Vinylestern von alpha-verzweigten Carbonsäuren mit 5 oder 9 bis 11 C-Atomen in den genannten Mengen. Beispiele für derartige Vinylester sind solche, welche als Versatricsäurevinylester von der Fa. Shell unter den Bezeichnungen 20 VeoVa^R5, VeoVa^R9, VeoVa^R10 und VeoVa^R11 angeboten werden.

25 Geeignete Schutzkolloide, welche als 2 %-ige wässrige Lösung eine Oberflächenspannung von > 40 mN/m erzeugen, sind teilverseifte Polyvinylacetate, Polyvinylpyrrolidone, Carboxymethyl-, Methyl-, Hydroxyethyl-, Hydroxypropyl-Cellulose, Poly(meth)-acrylsäure, Poly(meth)acrylamid, Polyvinylsulfonsäuren, Melaminformaldehydsulfonate, Naphthalinformaldehydsulfonate, Styrolmaleinsäure- und Vinylethermaleinsäure-Copolymere, Dextrine 30 wie Gelbdextrin.

35 Am meisten bevorzugt werden Kombinationen aus den genannten, hydrophob modifizierten Polyvinylestern mit teilverseiften Polyvinylacetaten mit einem Hydrolysegrad von 80 bis 95 Mol%, einer Höpplerviskosität von 1 bis 30 mPas, vorzugsweise 2 bis 15 mPas, welche als 2%-ige wässrige Lösung eine Oberflächenspannung von > 40 mN/m erzeugen.

Die Schutzkolloide werden im allgemeinen in einer Menge von insgesamt 1 bis 15 Gew%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere, bei der Polymerisation zugesetzt. Das Gewichtsverhältnis von hydrophobiertem, teilverseiftem Polyvinylester zu den Schutzkolloiden, welche als 2%-ige wässrige Lösung eine Oberflächenspannung von > 40 mN/m erzeugen, beträgt von 10/1 bis 1/10. Die genannten Schutzkolloide sind mittels dem Fachmann bekannter Verfahren zugänglich.

10

Die Emulsionspolymerisation kann im Batchverfahren, wobei alle Komponenten im Reaktor vorgelegt werden, und im Dosierverfahren, wobei einzelne oder mehrere Komponenten während der Polymerisation zugeführt werden, durchgeführt werden. Mischtypen mit Vorlage und Dosierung werden bevorzugt. Die Dosierungen können separat (räumlich und zeitlich) durchgeführt werden oder die zu dosierenden Komponenten können alle oder teilweise voremulgiert dosiert werden.

20

Zur Initiierung der Polymerisation kann der thermische Initiator insgesamt vorgelegt werden, oder teilweise vorgelegt und teilweise dosiert werden, oder nur dosiert werden. Die Schutzkolloide werden vorzugsweise vorgelegt. Es kann auch eine Komponente aus der Schutzkolloidkombination vorgelegt und die andere dosiert werden, oder ein Teil des Gemisches vorgelegt und der Rest als wässrige Lösung zudosiert werden. Vorlage bzw. Dosierung des Schutzkolloidanteils werden dabei so gesteuert, daß das Schutzkolloid stets in ausreichender Menge von etwa 1 bis 15 Gew%, bezogen auf den Monomeranteil in der Polymerisationsmischung, vorhanden ist, da einerseits bei zu niedriger Menge Stippenbildung erfolgt, und andererseits bei zu hoher Menge die Viskosität der Dispersion zu stark erhöht wird.

Nach Abschluß der Polymerisation kann zur Restmonomerentfernung in Anwendung bekannter Methoden nachpolymerisiert werden, beispielsweise durch mit Redoxkatalysator initierter Nachpolymerisation. Flüchtige Restmonomere können auch mittels Destillation, vorzugsweise unter reduziertem Druck, und

gegebenenfalls unter Durchleiten oder Überleiten von inerten Schleppgasen wie Luft, Stickstoff oder Wasserdampf entfernt werden.

5 Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen wässrigen Dispersionen haben einen Feststoffgehalt von 30 bis 75 Gew%, vorzugsweise von 40 bis 65 Gew%. Zur Herstellung der in Wasser redispersierbaren Polymerpulvern werden die wässrigen Dispersionen getrocknet, beispielsweise mittels Wirbelschicht-
10 trocknung; Gefrieretrocknung oder Sprühtrocknung. Vorzugsweise werden die Dispersionen sprühgetrocknet. Die Sprühtrocknung erfolgt dabei in üblichen Sprühtrocknungsanlagen, wobei die Zerstäubung mittels Ein-, Zwei- oder Mehrstoffdüsen oder mit einer rotierenden Scheibe erfolgen kann. Die Austrittstemperatur wird im allgemeinen im Bereich von 55°C bis 100°C, bevorzugt 70°C bis 90°C, je nach Anlage, Tg des Harzes und gewünschtem Trocknungsgrad, gewählt.

20 Die Gesamtmenge an Schutzkolloid vor dem Trocknungsvorgang soll vorzugsweise mindestens 10 Gew%, bezogen auf den Polymeranteil betragen. Zur Gewährleistung der Redispersierbarkeit ist es in der Regel erforderlich der Dispersion vor der Trocknung weitere Schutzkolloide als Verdüsingshilfe zuzugeben. In der Regel wird die Verdüsingshilfe in einer Menge von 25 5 bis 25 Gew%, bezogen auf die polymeren Bestandteile der Dispersion, eingesetzt.

Geeignete Verdüsingshilfen sind teilverseifte Polyvinylacetate; Polyvinylpyrrolidone; Polysaccharide in wasserlöslicher Form wie Stärken (Amylose und Amylopectin), Cellulosen und deren Carboxymethyl-, Methyl-, Hydroxyethyl-, Hydroxypropyl-Derivate; Proteine wie Casein oder Caseinat, Sojaprotein, Gelatine; Ligninsulfonate; synthetische Polymere wie Poly(meth)acrylsäure, Copolymerisate von (Meth)acrylaten mit carboxylfunktionellen Comonomereinheiten, Poly(meth)acrylamid, Polyvinylsulfonsäuren und deren wasserlöslichen Copolymere; Melaminformaldehydsulfonate, Naphthalinformaldehydsulfonate, Styrolmaleinsäure- und Vinylethermaleinsäure-Copolymere.

Bevorzugt werden als Verdüsingshilfe teilverseifte Polyvinylacetate mit einem Hydrolysegrad von 80 bis 95 Mol%, einer Höppler-Viskosität von 1 bis 30 mPas, welche gegebenenfalls mit Isopropenylacetat- oder Vinyletherinheiten modifiziert 5 sein können.

Bei der Verdüsing hat sich vielfach ein Gehalt von bis zu 1.5 Gew% Antischäummittel, bezogen auf das Basispolymerisat, als günstig erwiesen. Zur Erhöhung der Lagerfähigkeit durch Verbesserung der Verblockungsstabilität, insbesonders bei Pulvern mit niedriger Glasübergangstemperatur, kann das erhaltene Pulver mit einem Antiblockmittel (Antibackmittel), vorzugsweise bis 30 Gew%, bezogen auf das Gesamtgewicht polymerer Bestandteile, versetzt werden. Beispiele für Antiblockmittel sind Ca-10 bzw. Mg-Carbonat, Talk, Gips, Kieselsäure, Silicate mit Teilchengrößen vorzugsweise im Bereich von 10 nm bis 10 μm . 15

Zur Verbesserung der anwendungstechnischen Eigenschaften können bei der Verdüsing weitere Zusätze zugegeben werden. Weitere, in bevorzugten Ausführungsformen enthaltene, Bestandteile von Dispersionspulverzusammensetzungen sind beispielsweise Pigmente, Füllstoffe, Schaumstabilisatoren, Hydrophobierungsmittel.

25 Die schutzkolloidstabilisierten Polymere können als Dispersion oder Pulver in den dafür typischen Anwendungsbereichen eingesetzt werden.

Die nachfolgenden Beispiele dienen der weiteren Erläuterung 30 der Erfindung:

Beispiel 1:

In einem Röhrautoklaven mit ca. 5 l Inhalt wurden 1110 ml entionisiertes Wasser, 538 g einer 20 Gew%-igen wässrigen Lösung 35 eines teilverseiften Polyvinylacetats mit einem Hydrolysegrad von 88 Mol%, einer Höpplerviskosität der 4%-igen Lösung von 4 mPas (DIN 53015, Methode nach Höppler bei 20°C), das zu 2 Gew% gelöst in Wasser eine Oberflächenspannung von 44 mN/m

erzeugte, sowie 363 g einer 20 Gew%-igen wässrigen Lösung eines teilverseiften Copolymeren aus Vinylacetat und Veova^R10, mit einem Hydrolysegrad von 88 Mol%, einer Höpplerviskosität der 4%-igen Lösung von 4 mPas, das zu 2 Gew% gelöst in Wasser 5 eine Oberflächenspannung von 37 mN/m erzeugte, vorgelegt. Der pH-Wert wurde mit 10 Gew%-iger Ameisensäure auf 4.0 bis 4.2 eingestellt. Anschließend wurde evakuiert, mit Stickstoff gespült, erneut evakuiert und ein Gemisch aus 112 g Styrol, 168 g 1.3-Butadien und 8 g tert.-Dodecylmercaptan eingesaugt. Dieses Gemisch war durch Zugabe von 30 mg Benzochinon gegen vorzeitige Polymerisation stabilisiert. Nach Aufheizen auf 80°C 10 wurde die Polymerisation durch gleichzeitiges Einfahren von zwei Katalysatorlösungen gestartet, von denen die erste aus 110 g entionisiertem Wasser und 15.5 g einer 40%-igen wässrigen 15 tert.-Butylhydroperoxidlösung und die andere aus 116 g entionisiertem Wasser und 13 g Natriumformaldehydsulfoxylat bestand, wobei die Dosierung der beiden Katalysatorlösungen mit gleicher Zulaufgeschwindigkeit (18 ml/h) erfolgte. Nach Polymerisationsbeginn wurde mit der dosierten Zugabe eines Gemischs von 951 g 1.3-Butadien, 634 g Styrol und 9 g tert.-Dodecylmercaptan mit einer Rate von 5.3 g/min begonnen. Nach Ende des Monomerzulaufs wurde noch 2 h bei 80°C mit unveränderter Zulaufgeschwindigkeit der Initiatorlösung nachpolymerisiert, anschließend wurde der Zulauf der Initiatorlösungen 20 beendet und abgekühlt.

Man erhielt eine stabile, grobteilige (Coulter LS 230; D_w = 30 950 nm) und koagulatfreie Dispersion, die bei einem Festkörpergehalt von 47% eine Viskosität (Brookfield-Viskosimeter, 20°C, 20 Upm) von 380 mPas aufwies.

400 Gew.-Teile der Dispersion wurden mit 200 Gew.-Teilen einer 30 10.3 Gew%-igen Lösung eines Polyvinylalkohols (teilverseiftes Polyvinylacetat, Hydrolysegrad 88 Mol%, Viskosität der 4%-igen Lösung 13 mPas), 0.84 Gew.-Teilen Entschäumer und 135 Gew.-Teilen Wasser versetzt und gründlich gemischt. Die Dispersion 35 wurde durch eine Zweistoffdüse versprüht. Als Verdüsungskomponente diente auf 4 bar vorgepreßte Luft, die

- 14 -

gebildeten Tropfen wurden mit auf 125°C erhitzter Luft im Gleichstrom getrocknet.

Das erhaltene trockene Pulver wurde mit 10% handelsüblichem

Antiblockmittel (Gemisch aus Calcium-Magnesium-Carbonat und

5 Magnesiumhydrosilikat) versetzt.

Vergleichsbeispiel 2:

Die Herstellung der Dispersion erfolgte analog Beispiel 1, aber unter Vorlage von 900 g einer 20 Gew%-igen wässrigen Lö-

10 sung eines teilverseiften Polyvinylacetats mit einem Hydrolysegrad von 88 Mol%, einer Höpplerviskosität der 4%-igen Lösung von 4 mPas, das zu 2 Gew% gelöst in Wasser eine Oberflächenspannung von 44 mN/m erzeugte, als alleinigem Schutzkolloid.

Alle anderen Maßnahmen entsprachen Beispiel 1.

15

Vergleichsbeispiel 3:

Die Herstellung der Dispersion erfolgte analog Beispiel 1, aber unter Vorlage von 900 g einer 20 Gew%-igen wässrigen Lö-

sung eines teilverseiften Copolymeren aus Vinylacetat und

20 VeoVa^R10 mit einem Hydrolysegrad von 88 Mol% und eine Höpplerviskosität der 4%-igen Lösung von 4 mPas, das zu 2 Gew.-% gelöst in Wasser eine Oberflächenspannung von 37 mN/m erzeugte, als alleinigem Schutzkolloid. Alle anderen Maßnahmen entsprachen Beispiel 1.

25

Beispiel 4:

Die Herstellung der Dispersion erfolgte analog Beispiel 1, wo bei anstelle des teilverseiften Polyvinylacetats 800 g einer

10 Gew%-igen wässrigen Lösung eines Gelbdextrins (Avedex 35,

30 Fa. Avebe), das zu 2 Gew.-% gelöst in Wasser eine Oberflächenspannung von 50 mN/m erzeugte, zusammen mit dem hydrophob modifiziertem Schutzkolloid eingesetzt wurde. Alle anderen Maßnahmen entsprachen Beispiel 1.

35

Prüfung der Polymerpulver:**Bestimmung des Absitzverhaltens der Pulver (Röhrenabsitz):**

5 Zur Bestimmung des Absitzverhaltens wurden jeweils 50 g des Dispersionspulvers in 50 ml Wasser redispersiert, danach auf 0.5 % Festgehalt verdünnt und die Absitzhöhe an Feststoff von 100 ml dieser Redispersion in eine graduierte Röhre gefüllt und das Absetzen nach 1 Stunde und 24 Stunden gemessen.

10

Bestimmung der Blockfestigkeit:

Zur Bestimmung der Blockfestigkeit wurde das Dispersionspulver in ein Eisenrohr mit Verschraubung gefüllt und danach mit einem Metallstempel belastet. Nach Belastung wurde im Trockenschrank 16 Stunden bei 50°C gelagert. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Pulver aus dem Rohr entfernt und die Blockstabilität qualitativ durch Zerdrücken des Pulver bestimmt. Die Blockstabilität wurde wie folgt klassifiziert:

1 = sehr gute Blockstabilität
2 = gute Blockstabilität
3 = befriedigende Blockstabilität
4 = nicht blockstabil, Pulver nach Zerdrücken nicht mehr rieselfähig.

25 **Bestimmung des Luftgehalts im Mörtel:**

Es wurde ein DIN-Mörtel nach DIN 1164 der nachfolgenden Rezeptur mit einem Wasser-Zement-Faktor W/Z von 0.45 und einem Kunststoff-Zement-Faktor K/Z von 0.15 angerührt:

Portlandzement PZ-35F 900 g

30 Normsand 2700 g

Silicon-Entschäumer S-860 (Fa. Wacker Chémie) 7.2 g

Dispersionspulver 135 g

Wasser 405 g

Der Luftgehalt wurde mittels DIN 18555 Teil 2 bestimmt.

35

Bestimmung der Zementstabilität:

Es wurde eine Zementmischung der nachfolgenden Rezeptur angerührt:

- 16 -

Portlandzement	82.5 g
Calcit (CaCO) ₃ 10-40 mm	75 g
Quarzsand 200-500 mm	128 g
Dispersionspulver	15 g
5 Wasser	85 g

Die Verarbeitbarkeit der Zementmischung wurde über einen Zeitraum von 2 Stunden beobachtet und qualitativ beurteilt.

Die Prüfergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

10

Tabelle 1:

Beispiel	Röhrenabsitz 1 h/24 h [cm]	Blockfestigkeit	Luftgehalt im Mörtel	Zementstabilität
Bsp. 1	0.1 / 0.5	2	6 %	2 h
V.bsp. 2	0.4 / 0.9	2	4 %	15 Minuten
V.bsp. 3	0.4 / 3.2	4	14 %	2 h
Bsp. 4	0.2 / 0.7	2	6 %	2 h

15 20 Mit der erfindungsgemäßen Verfahrensweise (Beispiel 1 und 4) werden auch auf der Basis von Copolymerisaten von hydrophoben Comonomeren wie Styrol und Butadien Dispersionspulver zugänglich, welche sich durch sehr gute Redispergierbarkeit (Röhrenabsitz) und sehr gute anwendungstechnische Eigenschaften (Zementstabilität) auszeichnen. Wird bei der Emulsionspolymerisation allein in Gegenwart von herkömmlichen, nicht hydrophob modifizierten Schutzkolloiden polymerisiert (Vergleichsbeispiel 2), sind die anwendungstechnischen Eigenschaften (Zementstabilität) der damit erhältlichen Pulver unbefriedigend.

25 25 Bei alleiniger Stabilisierung mit hydrophob modifiziertem Schutzkolloid (Vergleichsbeispiel 3) werden Pulver mit deutlich schlechterer Redispergierbarkeit und unbefriedigender Blockstabilität erhalten.

30 30 Bei alleiniger Stabilisierung mit hydrophob modifiziertem Schutzkolloid (Vergleichsbeispiel 3) werden Pulver mit deutlich schlechterer Redispergierbarkeit und unbefriedigender Blockstabilität erhalten.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Schutzkolloid-stabilisierten Polymeren in Form deren wässrigen Polymerdispersionen oder in Wasser redispergierbaren Pulver durch Emulsionspolymerisation von einem oder mehreren ethylenisch ungesättigten Monomeren in Gegenwart von Schutzkolloid und gegebenenfalls Trocknung der damit erhaltenen Polymerdispersionen, dadurch gekennzeichnet, daß ein oder mehrere Monomere aus der Gruppe umfassend Vinylaromaten, 1.3-Diene, Acrylsäureester und Methacrylsäureester von Alkoholen mit 1 bis 15 C-Atomen in Gegenwart einer Schutzkolloid-Kombination polymerisiert werden, aus einem oder mehreren Schutzkolloiden aus der Gruppe der hydrophob modifizierten, teilverseiften Polyvinylester, welche als 2%-ige wässrige Lösung eine Oberflächenspannung von $\leq 40 \text{ mN/m}$ erzeugen, und aus einem oder mehreren Schutzkolloiden, welche als 2%-ige wässrige Lösung eine Oberflächenspannung von $> 40 \text{ mN/m}$ erzeugen.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als hydrophob modifizierte, teilverseifte Polyvinylester solche mit einem Hydrolysegrad von 70 bis 95 Mol%, einer Höpplerviskosität von 1 bis 30 mPas eingesetzt werden, welche durch Copolymerisation von Vinylacetat mit hydrophoben Comonomeren wie Isopropenylacetat, langkettigen, verzweigten und unverzweigten Vinylester, Vinylester von gesättigten alpha-verzweigten Monocarbonsäuren mit 5 oder 9 bis 11 C-Atomen, Dialkylmaleinat, Dialkylfumarat, Vinylchlorid, Vinylalkylether von Alkoholen mit mindestens 4 C-Atomen, C_2 - bis C_{10} -Olefine, oder durch Polymerisation von Vinylacetat in Gegenwart von Reglern wie Alkylmercaptanen mit C_2 - bis C_{18} -Alkylrest, oder durch Acetalisierung von Vinylalkoholeinheiten in teilverseiften Polyvinylacetaten mit C_1 - bis C_4 -Aldehyden erhalten werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als hydrophob modifizierte, teilverseifte Polyvinylacetate ein oder mehrere aus der Gruppe der teilverseiften Polyvinylester mit 84 bis 92 Mol% Vinylalkohol-Einheiten und 0.1 bis 10 Gew% Vinylester-Einheiten von Vinyl estern einer alpha-verzweigten Carbonsäure mit 5 oder 9 bis 11 C-Atomen im Säurerest, Isopropenylacetat-Einheiten oder Ethen-Einheiten, eingesetzt werden.
- 10 4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Schutzkolloide, welche als 2%-ige wässrige Lösung eine Oberflächenspannung von > 40 mN/m erzeugen, ein oder mehrere aus der Gruppe umfassend teilverseifte Polyvinylacetate, Polyvinylpyrrolidone, Carboxymethyl-, Methyl-, Hydroxyethyl-, Hydroxypropyl-Cellulose, Poly(meth)acrylsäure, Poly(meth)acrylamid, Polyvinylsulfonsäuren, Melaminformaldehydsulfonate, Naphthalinformaldehydsulfonate, Styrolmaleinsäure- und Vinylethermaleinsäure-Copolymere, Dextrine eingesetzt werden.
- 20 5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß in Gegenwart von teilverseiftem Polyvinylacetat mit einem Hydrolysegrad von 80 bis 95 Mol% und einer Höpplerviskosität von 1 bis 30 mPas, polymerisiert wird.
- 25 6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als ethylenisch ungesättigte Monomere Gemische mit 20 bis 80 Gew% Vinylaromat und 80 bis 20 Gew% 1.3-Dien, oder Gemische mit 20 bis 80 Gew% Vinylaromat und 80 bis 20 Gew% Acrylsäureester, oder Gemische mit 20 bis 80 Gew% Methacrylsäureester und 80 bis 20 Gew% Acrylsäureester polymerisiert werden.
- 30 7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß noch 0.05 bis 10 Gew%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Monomergemisches, Hilfsmonomere copolymerisiert werden aus der Gruppe umfassend ethylenisch ungesättigte Mono- und Dicarbonsäuren, ethylenisch ungesättigte Carbonsäure-

- 19 -

amide und -nitrile, Mono- und Diester der Fumarsäure und Maleinsäure, ethylenisch ungesättigte Sulfonsäuren bzw. deren Salze, vorvernetzende, mehrfach ethylenisch ungesättigte Comonomere, nachvernetzende Comonomere, epoxidfunktionelle Comonomere, siliciumfunktionelle Comonomere, Comonomere mit Hydroxy- oder CO-Gruppen.

5

8. Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Trocknung der Polymerdispersion mittels Sprüh-
10 trocknung, gegebenenfalls nach Zugabe weiterer Schutzkolloide erfolgt.

15

20

25

30

35

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 98/06102

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C08F2/20 C08F18/08 C08F8/12 C08F6/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GB 2 181 143 A (NIPPON GOHSEI K. K. K. K.) 15 April 1987 cited in the application ---	
A	US 4 684 704 A (D. CRAIG) 4 August 1987 ---	
A	WO 96 17891 A (RHONE-POULENC) 13 June 1996 cited in the application -----	

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

12 February 1999

22/02/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Cauwenberg, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/06102

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
GB 2181143	A 15-04-1987	WO	8605191 A	12-09-1986
US 4684704	A 04-08-1987	AU	598274 B	21-06-1990
		AU	7447587 A	24-12-1987
		CA	1335907 A	13-06-1995
		DE	3772883 A	17-10-1991
		EP	0253518 A	20-01-1988
		JP	63003005 A	08-01-1988
WO 9617891	A 13-06-1996	FR	2727976 A	14-06-1996
		AU	4307996 A	26-06-1996

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 98/06102

A. Klassifizierung des Anmeldungsgegenstandes
IPK 6 C08F2/20 C08F18/08 C08F8/12 C08F6/24

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	GB 2 181 143 A (NIPPON GOHSEI K. K. K. K.) 15. April 1987 in der Anmeldung erwähnt ----	
A	US 4 684 704 A (D. CRAIG) 4. August 1987 ----	
A	WO 96 17891 A (RHONE-POULENC) 13. Juni 1996 in der Anmeldung erwähnt -----	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

12. Februar 1999

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

22/02/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Cauwenberg, C